

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Japanese Unexamined Patent Application Publication (A)

(11) Japanese Unexamined Patent Application Publication

H7-195625

(43) Publication date: 1 August 1995

(51) Int. Cl.⁶
B32B 27/00
B05D 5/00
S/06
7/24

Identification symbols

Internal file number
S 8413-4F
B 7717-4D
104 K 7717-4D
301 T 7717-4D
303 C 7717-4D

FI

Technical indications

Request for examination: Not filed Number of claims: 4 FD (8 pages total) Continued on last page

(21) Application number

ES-349435

(71) Applicant

000002897
Dainippon Printing Co., Ltd.
1-1 Ichigaya Kaga-cho 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo

(22) Filing date

28 December 1993

(72) Inventor

Takahashi, Kazuhiro
c/o Dainippon Printing Co., Ltd.
1-1 Ichigaya Kaga-cho 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) Inventor

Yamada, Mariko
c/o Dainippon Printing Co., Ltd.
1-1 Ichigaya Kaga-cho 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) Agent

Patent Attorney Kenichi, Akumi

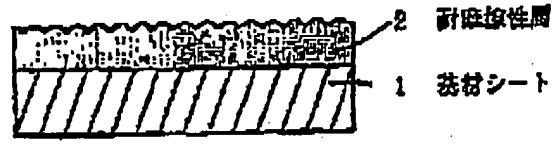
(34) (Title of invention)

Decorative material

(57) (Abstract)

(Purpose) To obtain a decorative material with excellent abrasion resistance and scratch resistance of a design layer on a plastic sheet.

(Constitution) A friction resistant layer 2 consisting of transparent or translucent ionizing radiation curable resin layer containing an abrasive material is provided on at least one face of a base material sheet 1.



1: Base material sheet
2: Friction resistant layer

Best Available Copy

(Scope of patent claims)

(Claim 1) Decorative material distinguished in that it has a friction resistant layer based on transparent or translucent ink containing an abrasive material, with an ionizing radiation curable resin as binder, on at least one face of a base material sheet.

(Claim 2) Decorative material distinguished in that it has a friction resistant layer as set forth in Claim 1 on the surface of a design layer provided on at least one face of a base material sheet.

(Claim 3) Decorative material distinguished in that an uneven pattern layer is provided on the surface of friction resistant layer containing an abrasive material with ionizing radiation curable resin as a binder, and that it has an image made by wiping with ink containing an abrasive material in the concave parts of said uneven pattern layer.

(Claim 4) Decorative material distinguished in that it has an image made of ink containing an abrasive material in a binder on the surface of the friction resistant layer as set forth in Claim 3.

(Detailed description of the invention)

(0001)

(Field of industrial application) The present invention concerns decorative materials, and relates in particular to a decorative material distinguished in that it provides excellent abrasion resistance and scratch resistance of images provided on a sheet surface, wherein the design is furthermore matched to an uneven pattern layer, and is suitable for building materials, especially flooring materials.

(0002) In conventional decorative materials, the following methods have been employed to provide a transparent resin layer as a means of preventing abrasion and scratching of the design layer and surface layer.

① The method of laminating PVC sheets, acrylic sheets, polyester sheets, or other such sheets that are transparent or provided with an uneven pattern onto a surface layer.

② The method of applying a non-reactive varnish having abrasion resistance and scratch resistance onto a printed surface or surface layer.

③ The method of applying and curing a heat curable or ionizing radiation curable resin with excellent abrasion resistance and scratch resistance onto a printed surface or surface layer.

④ The method of providing a design on a base material sheet with good resin solution impregnability, impregnating the base material and design with resin, and curing.

(0003)

(Problems to be solved by the invention)

① The method of laminating sheets has had the problem that the uneven pattern of the surface and the design are difficult to match, and when the material of the sheet is a plastic resin, the heat resistance and scratch resistance is poor.

② The method of providing a resin layer consisting of non-reactive varnish on the surface has had the problem

that solvent resistance of the resin layer, i.e. prevention of staining by oily products, is difficult to achieve, and scratch resistance is poor.

③ The method of providing an ionizing radiation curable resin layer provides excellent scratch resistance, but has had the problem that, when plasticity is sought in the resin layer, the abrasion resistance and scratch resistance declines. Furthermore, in cases where the gloss peculiar to ionizing radiation curable resin is unwanted and a top coat material containing silica, plastic beads or the like as a matting agent is provided on the decorative sheet, the scratch resistance of the decorative sheet is good, but abrasion resistance is poor.

④ The method of impregnating a base material sheet with resin has had the problem that, depending on the type and impregnated quantity of resin, a product is obtained with excellent scratch resistance, abrasion resistance and stain resistance, but productivity is poor on account of the impregnation process, resin film forming process, etc.

(0004) The present invention has as its purpose to provide a decorative material, especially a flooring material, having uniformly excellent scratch resistance, abrasion resistance and stain resistance of the decorative sheet and a surface shape which matches the uneven pattern of the surface to the design.

(0005)

(Means of solving the problems) To achieve the aforementioned purpose, the decorative material of the present invention has a friction resistant layer based on transparent or translucent ink containing an abrasive material with ionizing radiation curable resin as a binder on at least one face of a base material sheet, with a design layer provided if necessary. Furthermore, the decorative material may be provided with an uneven pattern layer on the surface of the friction resistant layer containing an abrasive material on one surface of the base material, using ionizing radiation curable resin as a binder, and may have an image made by wiping with ink containing an abrasive material in the concave parts of said uneven pattern layer, or an image made of ink containing an abrasive material in the binder on the surface of the friction resistant layer.

(0006) The decorative material of the present invention, as shown in Figures 1 and 2, is made by providing a design layer 3 if necessary on one face of a base material sheet 1, and then laminating with a friction resistant layer comprising an abrasive material and ionizing radiation curable resin. Furthermore, as shown in Figure 3, on the surface of a friction resistant layer 2a based on ionizing radiation curable resin containing an abrasive material, which is solid at ambient temperature and has thermoplastic properties, which is provided on one side of the base material sheet 1, an image 3b/3a with variations in the multicolored surface is provided as the design layer using ink containing an abrasive material, matting agent and the like with ionizing radiation curable resin as a

binder, which are simultaneously cured with ionizing radiation to provide a cured image 2ak and 3bk/3ak. Furthermore, as shown in Figure 4, a wiping image 5a is provided using ink containing an abrasive material, with ionizing radiation curable resin as a binder, in the concave parts of the uneven pattern layer 4 provided on an uncured friction resistant layer 2a, which are simultaneously cured with ionizing radiation to form 2bk and 5b. This allows one to provide a decorative material that has excellent abrasion resistance and friction resistance and wherein the design matches the uneven pattern.

(0007) The uncured ionizing radiation curable resin of the present invention is non-sticky at ambient temperature and is thermoplastic. Such ionizing radiation curable resins are hot-melt resins having a radical polymerizable unsaturated group, and include the following two types.

(1) Compounds containing a radical polymerizable unsaturated group in a polymer with a glass transition point of 0 to 250°C. In terms of specific polymers, substances obtained by copolymerizing the following compounds ① through ⑩ and introducing radical polymerizable unsaturated groups therein by methods (a) through (d) described below can be used.

① Monomers having a hydroxyl group: N-methylol acrylamide, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxybutyl acrylate, 2-hydroxybutyl methacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl methacrylate, cyanuric acid, isocyanuric acid, etc.

② Monomers having a carboxyl group: acrylic acid, methacrylic acid, acryloyl ethyl monosuccinate, etc.

③ Monomers having an epoxy group: glycidyl methacrylate, etc.

④ Monomers having an aziridinyl group: 2-aziridinyl ethyl methacrylate, allyl 2-aziridinyl propionate, etc.

⑤ Monomers having an amino group: Acrylamide, methacrylamide, diacetone acrylamide, dimethyl aminoethyl acrylate, diethyl aminoethyl methacrylate, etc.

⑥ Monomers having a sulfone group: 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, etc.

⑦ Monomers having an isocyanate group: addition products of isocyanate and radical polymerizable monomer having active hydrogen, such as 1 mol per 1 mol addition product of 2,4-isobutylene diisocyanate and 2-hydroxyethyl acrylate, etc.

⑧ Substances obtained by further copolymerizing the aforementioned compounds with the following monomers, which are copolymerizable with said compounds, in order to adjust the glass transition point of the aforementioned polymers or copolymers or to adjust the physical properties of the cured film. The copolymerizable monomers include methyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, propyl acrylate, propyl methacrylate, butyl acrylate, butyl methacrylate, isobutyl acrylate, isobutyl methacrylate, t-butyl acrylate, t-butyl methacrylate, isocamyl acrylate,

isocamyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, 2-ethyl hexyl acrylate, 2-ethyl hexyl methacrylate, etc.

(0008) Next, radical polymerizable unsaturated groups are introduced by the methods (a) through (d) described below into the polymers or copolymers obtained as described above to obtain the raw material of the present invention.

(a) For polymers or copolymers of monomers having a hydroxyl group, a condensation reaction is performed with a monomer having a carboxyl group, such as acrylic acid, methacrylic acid, etc.

(b) For polymers or copolymers of monomers having a carboxyl group or sulfone group, condensation reaction is performed with an above-described monomer having a hydroxyl group.

(c) For polymers or copolymers of monomers having an epoxy group, isocyanate group or aziridinyl group, addition reaction is performed with an aforementioned monomer having a hydroxyl group or with a monomer having a carboxyl group.

(d) For polymers or copolymers of monomers containing a hydroxyl group or a carboxyl group, 1 mol per 1 mol addition reaction is performed with a monomer having an epoxy group, a monomer having an aziridinyl group, or an acrylic acid ester monomer containing an isocyanate compound and a hydroxyl group.

(0009) (2) Compounds with a melting point of ambient temperature (20°C) to 250°C having a radical polymerizable unsaturated group. Specifically, this includes stearyl acrylate, stearyl methacrylate, cyclohexane diol diacrylate, cyclohexane diol dimethacrylate, propoglycol diacrylate, propoglycol dimethacrylate, and radical reactive monomers with a triazine skeleton, for example, triacetyl isocyanurate, triacetyl formal, tri(acryloyl oxyethyl)isocyanurate, tri(methacryloyl oxyethyl)isocyanurate, bis(acryloyl oxyethyl) 2-hydroxyethyl isocyanurate, as well as allyl methyloleated melamine, allyl etherified melamine and other triazine derivatives. Furthermore, in the present invention, a mixture of (1) and (2) above can be used, and radical polymerizable unsaturated monomers can also be added thereto. These radical polymerizable unsaturated monomers increase the cross-linking density when irradiated with ultraviolet or electromagnetic rays, and improve heat resistance.

(0010) In addition to the monomers described above, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, hexane diol diacrylate, hexane diol dimethacrylate, trimethylol propane triacrylate, trimethylol propane trimethacrylate, pentacrylylitol tetraacrylate, pentacrylylitol tetramethacrylate, pentacrylylitol triacrylate, pentacrylylitol trimethacrylate, pentacrylylitol hexamethacrylate, ethylene glycol diglycidyl ether diacrylate, ethylene glycol diglycidyl ether dimethacrylate, polyethylene glycol diglycidyl ether di-

methacrylate, propylene glycol diglycidyl ether diacrylate, propylene glycol diglycidyl ether dimethacrylate, polypropylene glycol diglycidyl ether diacrylate, polypropylene glycol diglycidyl ether dimethacrylate, sorbitol diglycidyl ether diacrylate, sorbitol diglycidyl ether dimethacrylate and the like can be used, preferably at 0.1 to 100 parts by weight per 100 parts by weight solid fraction of the copolymer mixture described above. The foregoing can be adequately cured with electron beams, but when curing by ultraviolet irradiation, benzoin quinone, benzoin, benzoin methyl ether and other such benzoin ethers, halogenated acetophenones, biacetyl and other substances that produce radicals under ultraviolet irradiation can be used as sensitizers.

(0011) Non-reactive materials which render the ionizing radiation curable resin non-sticking are selected for use from among ethyl cellulose, nitrocellulose, ethyl hydroxycellulose, cellulose acetate propionate, cellulose acetate butyrate, cellulose acetate and other cellulose derivatives, polystyrene, poly- α -methyl styrene and other styrene resins and styrene copolymers, methyl polymethacrylate, ethyl polymethacrylate, ethyl polyacrylate, butyl polyacrylate and other such homo or copolymers, rosin, resin modified maleic resin, resin modified phenolic resin, resin ester, polyvinyl acetate, cumarone resin, polyvinyl toluene, polyvinyl chloride, vinyl chloride/vinyl acetate copolymer, polyester, polyamide, polyvinyl butyral, etc.

(0012) Hot curable resins and reactive resins which render the ionizing radiation curable resin non-sticking at ambient temperature include alkyd resins, amino alkyd resins, phenolic resins, polyester, epoxy resins, urethane resins, melamine resins, cyclohexane resins, etc.; moreover, the ionizing radiation curable resin can be used in the same manner as when providing an uneven pattern on the ionizing radiation curable resin layer. These binder materials are used with addition of curing agents if necessary.

(0013) Moreover, to render the aforementioned ionizing radiation curable resins or blend products non-sticking, inorganic or organic microparticles may be added thereto. For example, by way of organic microparticles, there is starch, polystyrene beads, methyl polymethacrylate beads and other such organic fillers, calcium carbonate, silica, barium sulfate and other extender pigments; inorganic or organic pigments (color materials) may be used as necessary.

(0014) Furthermore, inorganic abrasive materials which have the effect of improving the abrasion resistance of mated ionizing radiation curable resin include powdered aluminum oxide, silicon carbide, silicon dioxide, calcium titanate, barium titanate, magnesium pyroborate, zinc oxide, silicon nitride, zirconium oxide, chromium oxide, iron oxide, boron nitride, diamond, emery, glass fiber, etc., which can be included at 1 to 80 parts in the ionizing radiation curable resin to form a top coat with excellent abrasion resistance and scratch resistance.

(0015) The design layer is provided by printing various types of patterns, such as texture patterns, grain patterns, abstract patterns, etc. By appropriately employing standard ink containing an abrasive material and matte coloring ink containing a matte material and abrasive material, a matching or non-matching design with varying gloss can be freely applied, allowing an excellent design effect to be expressed. Furthermore, by printing with a transparent coloring ink or the like over the entire surface of the design layer, a metallic tone decoration can be constituted.

(0016) For binder of the ink containing an abrasive material which constitutes the design layer of the present invention, as a rule, ionizing radiation curable resin or ionizing radiation curable resin blended with thermoplastic resin, cellulose derivatives or other such non-hardening resins, as well as organic or inorganic microparticles, made non-sticking at ambient temperature, is employed. In particular when the binder of this design layer is formed from ionizing radiation curable resin alone, it comprises the same material as the ionizing radiation curable resin layer and thus allows a product with excellent physical surface properties to be obtained.

(0017) Non-reactive binders used to make the ink non-sticking are selected for use from among ethyl cellulose, nitrocellulose, ethyl hydroxycellulose, cellulose acetate propionate, cellulose acetate butyrate, cellulose acetate and other such cellulose derivatives, polystyrene, poly- α -methyl styrene and other styrene resins or styrene copolymers, methyl polymethacrylate, ethyl polymethacrylate, ethyl polyacrylate, butyl polyacrylate and other such homo or copolymers, rosin, resin modified maleic resin, resin modified phenolic resin, resin ester, polyvinyl acetate, cumarone resin, polyvinyl toluene, polyvinyl chloride, vinyl chloride/vinyl acetate copolymer, polyester, polyamide, polyvinyl butyral, etc.

(0018) Reactive resins include alkyd resins, amino alkyd resins, phenolic resins, polyester, epoxy resins, urethane resins, melamine resins, cyclohexane resins, etc.; moreover, the ionizing radiation curable resin can be used in the same manner as when providing an uneven pattern on the ionizing radiation curable resin layer. These binder materials are used with addition of curing agents if necessary.

(0019) The coloring material used for the ink is selected as appropriate from among conventional dyes and pigments having durability. It can be suitably selected for use for instance from among inorganic pigments such as iron oxide, titanium oxide, iron oxide yellow, lead yellow, ultramarine blue, iron blue, carbon black, aluminum powder and bronze powder, organic pigments such as indanthrene yellow, permanent yellow, permanent red, phthalocyanine blue and phthalocyanine green, and by way of matting agents, calcium carbonate, alumina, silica, barium sulfate and other such extender pigments, starch, polystyrene, polyvinyl chloride, melamine resin, methyl polymethacrylate and other such

organic fillers.

(0020)

(Examples of embodiment)

(Embodiment 1) Onto a 0.15 mm thick PVC sheet 1 with 15 parts plasticizer, a friction resistant layer coating solution containing abrasive material of the composition indicated below was applied at 10 g/m² (solid fraction)

(Friction resistant layer coating solution)

- Urethane acrylate oligomer
- Monofunctional acrylate monomer
- Bifunctional acrylate monomer
- Aluminum oxide (powder)
- Reaction initiator
- Solvent

30 parts
15 parts
5 parts
10 parts
2 parts
38 parts

(0021) (Embodiment 2) On a 0.15 mm thick PVC sheet 1 with 15 parts plasticizer, a design layer 3 was provided using gravure ink for PVC with vinyl chloride/vinyl acetate copolymer as the primary binder, over which a friction resistant layer coating solution containing an abrasive material was applied at 10 g/m² (solid fraction) and dried in the same manner as in embodiment 1 to obtain an uncured ionizing radiation curable resin layer, which was cured by irradiating with an electron beam (175 KV, 3 Mrad) to form a friction resistant layer 2, thereby constituting a decorative material with excellent abrasion resistance and scratch resistance, as shown in Figure 2. The friction resistant layer had good adhesion

to the design layer and allowed a decorative material with excellent abrasion resistance and scratch resistance to be obtained.

(0022) (Embodiment 3) Onto a 0.15 mm thick PVC sheet 1 with 15 parts plasticizer, a friction resistant layer coating solution A of the following composition was applied by roll coating, applying so as to form a non-sticky uncured friction resistant layer 2a at 10 g/m² solid fraction with hot air drying and without curing, over which a design layer 3a (gloss part) and 3b (matte part) was provided by gravure printing with gloss and matte gravure inks made with the same type of binder.

(Friction resistant layer coating solution A)

- Urethane acrylate oligomer
- Monofunctional acrylate monomer
- Bifunctional acrylate monomer
- Aluminum oxide (powder)
- Reaction initiator
- Solvent
- (Gloss gravure ink)
- Urethane acrylate oligomer
- Monofunctional acrylate monomer
- Bifunctional acrylate monomer
- Silicon carbide (powder)
- Reaction initiator
- Solvent
- Other coloring pigments
- (Matte gravure ink)
- Urethane acrylate oligomer
- Monofunctional acrylate monomer
- Bifunctional acrylate monomer
- Aluminum oxide (powder)
- Zirconium oxide (powder)
- Silica
- Reaction initiator
- Solvent
- Other coloring pigments

20 parts
25 parts
5 parts
10 parts
2 parts
38 parts

15 parts
25 parts
10 parts
10 parts
2 parts
38 parts

15 parts
25 parts
10 parts
2 parts
3 parts
5 parts
2 parts
38 parts

The uncured friction resistant layer and design layer were then cured by irradiating with an electron beam

(175 KV, 3 Mrad). The cured friction resistant layer 2ak had good adhesion to the design layer 3ak and 3bk and

allowing a decorative sheet with excellent abrasion resistance and scratch resistance to be obtained, as shown in Figure 3.

(0023) (Embodiment 4) Onto a 0.1 mm thick PVC sheet 1 containing 20 parts plasticizer as the base material sheet, a non-sticky colored friction resistant layer coating solution B containing a thermoplastic abrasive material of the following composition was applied at 100 g/m² and dried to provide an uncured colored friction resis-

tant layer 2a having an uneven pattern layer 4. Onto the uneven pattern surface, the following wiping image ink containing an abrasive material was applied and wiped using a knife coater, providing ink in the concave parts and forming an uncured wiping image 5a. The respective layers were subsequently cured by irradiating with an electron beam at 175 kV, 5 Mrad, thereby constituting a cured colored friction resistant layer 2ak and cured wiping image 5b.

(Friction resistant layer coating solution B)

- Urethane acrylate oligomer
- Monofunctional acrylate monomer
- Triazine acrylate
- Aluminum oxide (powder)
- Zirconium oxide (powder)
- Reaction initiator
- Solvent
- Other coloring pigments

20 parts
25 parts
5 parts
7 parts
3 parts
2 parts
38 parts

(Wiping image ink)

Acrylic coloring ink made by Showa Ink Kogyo, Co., Ltd.

The decorative material colored in the concave parts of the uneven pattern layer formed on a base material sheet had a matching image layer, with both the concave and convex parts completely cured, allowing a decorative material having the surface characteristics of excellent friction resistance and scratch resistance to be obtained, as shown in Figure 4.

(Top coat solution N)

- Urethane acrylate oligomer
- Monofunctional acrylate monomer
- Bifunctional acrylate monomer
- Acrylic beads
- Reaction initiator
- Solvent

30 parts
10 parts
5 parts
10 parts
2 parts
38 parts

(0025) The results of evaluation of the embodiments and the reference example are shown in Table 1 below. Evaluation methods and criteria:

Scratch resistance: Sensory inspection by scratching with nails

◎ → x; Good → Fail

(0024)

(Reference example)

(Reference example 1) On a 0.15 mm thick PVC sheet 1 with 15 parts plasticizer, a printed surface was provided by gravure printing of an image layer 3 with conventional gravure ink, over which a top coat solution N based on the ionizing radiation curable resin of the following composition was provided by roll coating at 10 g/m² solid fraction, thereby constituting the reference example decorative sheet.

Abrasion resistance: Times until abrasion

Match of image to uneven pattern: Judged by visual inspection ((-): no uneven pattern)

(Table 1)

Specimen	Scratch resistance (nails)	Abrasion resistance JIS times	Match of image to uneven pattern
Embodiment 1	◎	570	(-)
Embodiment 2	◎	540	(-)
Embodiment 3	○	510	◎
Embodiment 4	○	500	○
Reference example	x	50	(-)

(Effect of the invention) The present invention is consti-

(0026)

tuted as described above and has the effects indicated below.

① The top layer of the design formed on the decorative sheet is constituted from ionizing radiation curable resin containing an abrasive material, and thus has excellent surface characteristics, such as hardness, abrasion resistance and stain resistance.

② The design layer can be provided with gloss parts and matte parts, providing a product with excellent design characteristics rich in three-dimensional feel.

③ The uneven pattern layer can be provided matched to the design layer, and the concavo parts thereof are constituted from an ionizing radiation curable resin containing an abrasive material of the same composition as the other surfaces, thereby providing a product with excellent surface characteristics, such as hardness, abrasion resistance, scratch resistance and stain resistance.

(Brief description of the drawings)

(Figure 1) Basic sectional schematic diagram of a friction resistant layer provided over a base material sheet.

(Figure 2) Sectional schematic diagram of a friction resistant layer provided over printed surface.

(Figure 3) A: Schematic sectional diagram showing the textured design of a decorative material consisting of a

friction resistant layer and gloss and matte inks containing an abrasive material comprising ionizing radiation curable resin.

B: Schematic sectional diagram of the base layer and design, showing the cured state.

(Figure 4) A: Schematic sectional diagram showing an uncured uneven pattern layer applied onto a friction resistant layer provided on a base material sheet.

B: Schematic diagram showing coloring ink wiped into the concavo parts.

C: Schematic diagram of the friction resistant layer and design layer cured with ionizing radiation.

(Description of captions)

- 1 Base material sheet
- 2 Friction resistant layer
- 2a Uncured friction resistant layer
- 2ak Cured friction resistant layer
- 3 Design layer
- 3a Gloss part of uncured design layer
- 3b Matte part of uncured design layer
- 3ak Gloss part of cured design layer
- 3bk Matte part of cured design layer
- 4 Uneven pattern layer
- 5a Uncured wiping image
- 5b Cured wiping image

(Figure 1)



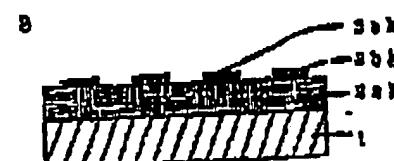
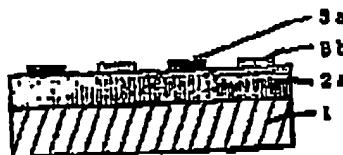
Friction resistant layer
Base material sheet

(Figure 2)

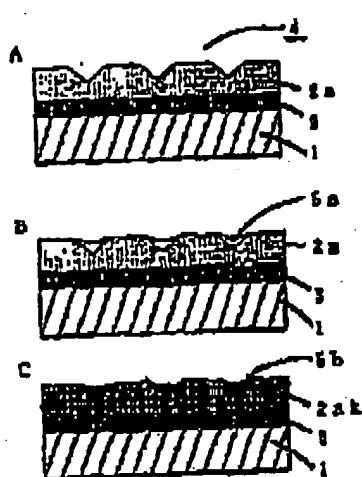


Friction resistant layer
Base material sheet

(Figure 3)



(Figure 4)



(8)

Unexamined Patent Application Publication H7-15524

Front page continued

(S1) Inv. CL⁶ Identification symbols Internal file number FI
B32B 3/30 7415-4F

Technical indications

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-195625

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

B 32 B 27/00 E 8413-4 F
B 05 D 5/00 B 7717-4 D
5/06 104 K 7717-4 D
7/24 301 T 7717-4 D
303 C 7717-4 D

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-349435

(22)出願日

平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 高橋 一弘

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 塚田 正樹

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

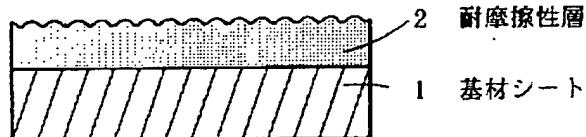
(74)代理人 弁理士 小西 淳美

(54)【発明の名称】 化粧材

(57)【要約】

【目的】 プラスチックシートに絵柄層の耐磨耗性、耐擦傷性に優れた化粧材を得る。

【構成】 基材シート1の少なくとも一方の面に研磨材を含む透明、又は、半透明の電離放射線硬化型樹脂層よりなる耐摩擦性層2を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材シートの少なくとも一方の面に、電離放射線硬化型樹脂をバインダーとして、研磨材を含む透明、又は半透明のインキによる耐摩擦性層をもつことを特徴とする化粧材。

【請求項2】 基材シートの少なくとも一方の面に設けた、絵柄層面に請求項1記載の耐摩擦性層をもつことを特徴とする化粧材。

【請求項3】 基材シートの少なくとも一方の面に、電離放射線硬化型樹脂をバインダーとして、研磨材を含む耐摩擦性層面に凹凸模様層を設け、該凹凸模様層の凹部に研磨材を含むインキでワイピングによる画像をもつものであることを特徴とする化粧材。

【請求項4】 請求項3記載の耐摩擦性層面に、バインダーに研磨材を含むインキで構成した画像をもつものであることを特徴とする化粧材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化粧材に係わり、特にシート面に設けた画像が耐磨耗性と耐擦傷性に優れ、また、絵柄と凹凸模様層が同調した建材、特に床材に適したものであることを特徴とする化粧材に関する。

【0002】 従来の化粧材において、絵柄層、表面層の磨耗や、擦り傷を防ぐ手段としては、以下に記載するように透明樹脂層を表面に設ける方法が行われていた。

① 表面層に塩ビシート、アクリルシート、ポリエスチルシート等の透明あるいは凹凸模様を設けたシートを積層する方法。

② 印刷面あるいは表面層に耐磨耗性、耐擦傷性のある非反応型ワニスを塗布する方法。

③ 印刷面あるいは表面層に耐磨耗性、耐擦傷性に優れた、熱硬化型あるいは電離放射線硬化型樹脂を塗布して硬化する方法。

④ 樹脂溶液の含浸性がよい基材シートに絵柄を設け、基材と絵柄とに樹脂を含浸して硬化させる方法。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

① シートを積層する方法は、表面の凹凸模様と絵柄との同調がし難く、また、シートの材質が、プラスチック樹脂の場合は、耐熱性、耐擦傷性が劣るという問題点があった。

② 表面に非反応型ワニスからなる樹脂層を設ける方法は、樹脂層の耐溶剤性、すなわち、油性製品による汚染防止が困難であり、且つ、耐擦傷性が劣るという問題点があった。

③ 電離放射線硬化型樹脂層を設ける方法は、耐擦傷性には優れるが、また、樹脂層に可撓性を求める場合、耐磨耗性、耐擦傷性が低下するという問題点があった。また、電離放射線硬化型樹脂がもつ特有の光沢を嫌う場合、マット剤として、シリカ、プラスチックビーズ等を

含ませたトップコート材を設けた化粧シートは耐擦傷性は良好であるが、耐磨耗性に劣るという問題点があった。

④ 基材シートに樹脂を含浸する方法は、樹脂の種類と含浸量によって、耐擦傷性、耐磨耗性、耐汚染性にすぐれたものが得られるが、含浸工程、樹脂膜の形成工程等のため生産性が劣るという問題点があった。

【0004】 本発明は、化粧シートの耐擦傷性、耐磨耗性、耐汚染性が均一に優れ、表面の凹凸模様と絵柄との同調性がある表面形状をもつ、化粧材、特に床材を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明の化粧材においては、基材シートの少なくとも一方の面に、必要によっては絵柄層を設け、電離放射線硬化型樹脂をバインダーとした研磨材を含む透明、又は半透明のインキによる耐摩擦性層をもつものである。また、基材シートの一方の面に電離放射線硬化型樹脂をバインダーとした、研磨材を含む耐摩擦性層面に凹凸模様層を設け、該凹凸模様層の凹部に研磨材を含むインキでワイピングによる画像、あるいは、耐摩擦性層面に、バインダーに研磨材を含むインキで構成した画像をもつ化粧材である。

【0006】 本発明の化粧材は、図1、図2に示すとおりの、基材シート1の一方の面に、必要によっては絵柄層3を設け、更に研磨材と電離放射線硬化型樹脂よりも耐摩擦性層2とを順に積層したものである。また、図3に示すとおりの、基材シート1の片面に施した、常温では固体の、熱可塑性で、研磨材を含む電離放射線硬化型樹脂による耐熱摩擦性層2aの面に、電離放射線硬化型樹脂をバインダーとして、研磨材とマット剤等を含むインキで絵柄層として、多色の表面に変化のある画像3b/3aを設け、電離放射線で同時に硬化して、硬化した画像2ak、3bk/3akを設けるものである。そして、図4に示すとおりの、未硬化の耐摩擦性層2aに設けた凹凸模様層4の凹部に、電離放射線硬化型樹脂をバインダーとして、研磨材を含むインキで、ワイピング画像5aを設け、電離放射線で同時に硬化して、2bk、5bを構成するものである。これにより、耐磨耗性、耐摩擦性が優れるとともに、絵柄と凹凸模様とが同調した化粧材を提供するものである。

【0007】 本発明の、未硬化の電離放射線硬化型樹脂は、常温で非粘着であり、かつ、熱可塑性のものである。これらの電離放射線硬化型樹脂は、ラジカル重合性不飽和基をもつ熱溶融性樹脂であり、次の2種類のものがある。

(1) ガラス転移点が、0~250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基をもつ化合物。具体的なポリマーとしては以下の化合物①~⑧を共重合させたものに対し、後述の(i)~(ii)によりラジカル重合性不飽和基を導入

したものを用いることができる。

①水酸基をもつ单量体: N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピルメタクリレート、シアヌル酸、イソシアヌル酸など。

②カルボキシル基をもつ单量体: アクリル酸、メタクリル酸、アクリロイルエチルモノサクシネートなど。

③エポキシ基をもつ单量体: グリジルメタクリレートなど。

④アジリジニル基をもつ单量体: 2-アジリニルエチルメタクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリルなど。

⑤アミノ基をもつ单量体: アクリルアミド、メタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートなど。

⑥スルファン基をもつ单量体: 2-アクリルアミド-2メチルプロパンスルファン酸など。

⑦イソシアネート基をもつ单量体: 2, 4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートの1モル対1モル付加物などのジイソシアネートと活性水素をもつラジカル重合性单量体の付加物など。

⑧更に、上記の重合体、又は共重合体のガラス転移点を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために、上記の化合物と、この化合物と共に重合できる次の单量体とを共重合させたもの。共重合できる单量体は、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、イソアミルアクリレート、イソアミルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。

【0008】次いで、上述のようにして得られた重合体、又は共重合体を、以下に記載する(1)～(2)によってラジカル重合性不飽和基を導入することにより、本発明に係わる材料を得ることができる。

(1) 水酸基をもつ单量体の重合体、又は共重合体の場合は、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基をもつ单量体などを縮合反応させる。

(2) カルボキシル基、スルファン基をもつ单量体の重合体、又は共重合体の場合は、前述の水酸基をもつ单量体

を縮合反応させる。

(A) エポキシ基、イソシアネート基あるいはアジリジニル基をもつ单量体の重合体、又は共重合体の場合は、前述の水酸基をもつ单量体もしくはカルボキシル基をもつ单量体を付加反応させる。

(B) 水酸基あるいはカルボキシル基を含む单量体の重合体、又は共重合体の場合は、エポキシ基をもつ单量体、アジリニル基をもつ单量体あるいはジイソシアネート化合物と水酸基を含むアクリル酸エステル单量体との1モル対1モルの付加反応をさせる。

【0009】(2) 融点が常温(20℃)～250℃で、ラジカル重合性不飽和基をもつ化合物。具体的にはステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキサンジオールジアクリレート、シクロヘキサンジオールジメタクリレート、スピログリコールジアクリレート、スピログリコールジメタクリレート、トリアジンを骨格とするラジカル反応性モノマーがあり、例えば、トリアクリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ビスアクリロイルオキシエチル)・2ヒドロキシエチルイソシアヌレートの他にアルキル・メチロール化メラミン、アルキルエーテル化メラミン等のトリアジン誘導体などが挙げられる。また本発明は、前記の(1)、(2)を混合して用いることもでき、更に、それらに対してラジカル重合性不飽和单量体を加えることもできる。これらのラジカル重合性不飽和单量体は、紫外線又は電子線照射の際、架橋密度を上げて耐熱性を向上させるものである。

【0010】前述の单量体の他にエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメロールプロパントリメタクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ベンタエリスリトールトリメタクリレート、ベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ベンタエリスリトールヘキシメタクリレート、エチレングリコールジグリジルエーテルジアクリレート、エチレングリコールジグリジルエーテルジメタクリレート、ポリエチレングリコールジグリジルエーテルジメタクリレート、プロピレングリコールジグリジルエーテルジアクリレート、プロピレングリコールジグリジルエーテルジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジグリジルエーテルジアクリレート、ポリプロピレングリコールジグリジルエーテルジメタクリレート、ソルビトールジグリジルエーテルジアクリレート、ソルビトールジグリジルエーテルジアクリレート、ソルビトールジグリジルエーテ

ルジメタクリレートなどを用いることができ、前述した共重合体混合物の固形分100重量部に対して0.1~100重量部で用いることが好ましい。上記のものは、電子線では、充分硬化できるが、紫外線照射で硬化させる場合には、増感剤としてベンゾキノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル類、ハロゲン化アセトフェノン類、ピアチルなどの紫外線照射によりラジカルを発生するものを用いることができる。

【0011】電離放射線硬化型樹脂を、非粘着化する非反応型の材料は、エチルセルロース、ニトロセルロース、エチルヒドロキシセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートなどのセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレンなどのスチレン系樹脂及びスチレン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチルなどの単独、又は共重合体、ロジン、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ロジンエステル、ポリ酢酸ビニル、クマロン樹脂、ポリビニルトルエン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリビニルブチラールなどのうちから選択して使用される。

【0012】電離放射線硬化型樹脂を常温で非粘着化する、反応型の樹脂、熱硬化性樹脂は、アルキッド樹脂、アミノアルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、メラミン樹脂、シクロヘキサン系樹脂などが挙げられ、更に、電離放射線硬化性樹脂は、電離放射線硬化性樹脂層を凹凸模様を設ける場合と同様に使用することができる。これらバインダーの材料は必要に応じて、硬化剤等を添加して使用する。

【0013】また、上記の電離放射線硬化型樹脂、又はブレンド品を非粘着化するために、無機、あるいは有機の微粒子を添加することができる。例えば、有機の微粒子としては、澱粉、ポリスチレンビーズ、ポリメタクリル酸メチルビーズ等の有機フィラー、炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウム等の体質顔料があり必要によっては、色材である無機あるいは有機顔料を用いることもできる。

【0014】また、マット化した電離放射線硬化型樹脂の耐磨耗性を、改善する作用をもつ無機の研磨材は、粉末状の酸化アルミニウム、炭化けい素、二酸化けい素、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、マグネシウムバイロボレート、酸化亜鉛、窒化けい素、酸化ジルコニアム、酸化クロム、酸化鉄、窒化ほう素、ダイアモンド、金剛砂、ガラス繊維等があり、電離放射線硬化型樹脂に1~80部含ませることにより、耐摩擦性、耐擦傷性に優れたトップコート材を構成することができる。

【0015】絵柄層は、木目模様、石目模様、抽象柄な

どの各種の模様を印刷により設けるものである。研磨材を含むセミグロスインキとマット材と研磨材とを含むマット着色インキとを適宜使用することにより、光沢に変化がある絵柄を同調、又は非同調のものが自由に施され、優れた意匠効果を表現することができる。また、絵柄層は、例えばアルミニウム粉を含むインキよりなる絵柄に、透明着色インキ等を全面印刷に施すことにより、メタリック調の化粧を構成することもできる。

【0016】本発明の絵柄層を構成する研磨材を含むインキのバインダーは、原則としては電離放射線硬化型樹脂、又は、電離放射線硬化型樹脂に、熱可塑性樹脂、繊維素誘導体等の非硬化性樹脂、及び有機、無機の微粒子をブレンドして、常温で非粘着化したものを用いる。特に、この絵柄層のバインダーが電離放射線硬化性樹脂のみで形成した場合は、電離放射線硬化性樹脂層と同一の材質となるため、すぐれた表面物性をもつものを得ることができる。

【0017】インキに非粘着性をもたせるために用いる非反応型のバインダーは、エチルセルロース、ニトロセルロース、エチルヒドロキシセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートなどのセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレンなどのスチレン系樹脂及びスチレン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチルなどの単独、又は共重合体、ロジン、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ロジンエステル、ポリ酢酸ビニル、クマロン樹脂、ポリビニルトルエン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリビニルブチラールなどのうちから選択して使用される。

【0018】反応型樹脂は、アルキッド樹脂、アミノアルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、メラミン樹脂、シクロヘキサン系樹脂などが挙げられ、更に、電離放射線硬化性樹脂層は、電離放射線硬化性樹脂層を凹凸模様を設ける場合と同様に使用することができる。これらバインダーの材料は必要に応じて、硬化剤等を添加して使用する。

【0019】インキに用いる色材は、通常の染料や顔料のうち、耐久性のあるものを適宜選択できる。例えば、酸化鉄、酸化チタン、黄色酸化鉄、黄鉛、群青、紺青、カーボンブラック、アルミニウム粉、ブロンズ粉などの無機顔料、スレンエロー、バーマネントエロー、キナクリドンレッド、バーマネントレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料、及びマット材として、炭酸カルシウム、アルミナ、シリカ、硫酸バリウムなどの体質顔料、デンブン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、メラミン樹脂、ポリメタクリル酸メチルなどの有機フィラーのなかから適宜に選択して

使用できる。

【0020】

【実施例】

(実施例 1) 可塑剤 15 パーツの厚さ 0.15 mm の塩ビシート 1 に、下記組成の研磨材を含む耐摩擦性層塗*

〔耐摩擦性層塗布液〕

・ウレタンアクリレートオリゴマー	30 部
・単官能アクリレートモノマー	15 部
・2官能アクリレートモノマー	5 部
・酸化アルミニウム (粉末)	10 部
・反応開始剤	2 部
・溶剤	38 部

【0021】 (実施例 2) 可塑剤 15 パーツの厚さ 0.15 mm の塩ビシート 1 に、塩ビ/酢ビ共重合体を主なバインダーとする塩ビ用グラビアインキで絵柄層 3 を設け、その上に、実施例 1 と同様に、研磨材を含む耐摩擦性層塗布液を 10 g/m² (固形分) を塗布乾燥して、得た、未硬化電離放射線硬化型樹脂層に、電子線 (17.5 KV, 3 Mrad) を照射して硬化せしめ、耐摩擦性層 2 を構成し、図 2 に示す耐摩耗性、耐擦傷性に優れた化粧材を構成した。耐摩擦性層は絵柄層との接着もよく、耐摩耗性、耐擦傷性に優れた化粧材を得ることがで※

〔耐摩擦性層塗布液 A〕

・ウレタンアクリレートオリゴマー	20 部
・単官能アクリレートモノマー	25 部
・2官能アクリレートモノマー	5 部
・酸化アルミニウム (粉末)	10 部
・反応開始剤	2 部
・溶剤	38 部

〔グロス用グラビアインキ〕

・ウレタンアクリレートオリゴマー	15 部
・単官能アクリレートモノマー	25 部
・2官能アクリレートモノマー	10 部
・炭化けい素 (粉末)	10 部
・反応開始剤	2 部
・溶剤	38 部
・他着色顔料	

〔マット用グラビアインキ〕

・ウレタンアクリレートオリゴマー	15 部
・単官能アクリレートモノマー	25 部
・2官能アクリレートモノマー	10 部
・酸化アルミニウム (粉末)	2 部
・酸化ジルコニウム (粉末)	3 部
・シリカ	5 部
・反応開始剤	2 部
・溶剤	38 部
・他着色顔料	

そして、未硬化の耐摩擦性層、及び絵柄層を電子線 (17.5 KV, 3 Mrad) を照射して硬化せしめた。硬化した耐摩擦性層 2 a k は、絵柄層 3 a k 及び 3 b k との

接着もよく、耐摩耗性、耐擦傷性に優れた図 3 に示す化粧シートを得ることができた。

【0023】 (実施例 4) 基材シートとして 20 パー

ツの可塑材を含む0.1mm厚さの塩ビシート1に、下記組成の非粘着性で、かつ熱可塑性の研磨材を含む着色した耐摩擦性層塗布液Bを100g/m²塗布乾燥し、凹凸模様層4をもつ、未硬化の着色耐摩擦性層2aを設けた。その凹凸模様面に、下記の研磨材を含むワイピング画像用インキで、ナイフコータにより、塗布、ワイピ*

〔耐摩擦性層塗布液 B〕

・ウレタンアクリレートオリゴマー	20部
・単官能アクリレートモノマー	25部
・トリアジンアクリレート	5部
・酸化アルミニウム（粉末）	7部
・酸化ジルコニウム（粉末）	3部
・反応開始剤	2部
・溶剤	38部
・その他着色剤	

〔ワイピング画像用インキ〕

昭和インク工業（株）製 アクリル系着色
インキ

基材シートに構成された凹凸模様層の凹部に着色された化粧材は、絵柄層が同調したものであり、その凹部、凸部ともに完全に硬化されているため、耐摩擦性、耐擦傷性に優れた表面特性をもつ図4に示す化粧材を得ることができた。

※

〔トップコート液 N〕

・ウレタンアクリレートオリゴマー	30部
・単官能アクリレートモノマー	10部
・2官能アクリレートモノマー	5部
・アクリルビーズ	10部
・反応開始剤	2部
・溶剤	38部

【0025】実施例、及び、比較例のものについて、評価した結果を次のとおり表1に示す。

評価方法、および、判定基準：

耐擦傷性：爪の引っかきによる官能検査

◎ ○ → × 、 良→不可

10
*ングを行い、凹部にインキを設けて、未硬化のワイピング画像5aを形成した。その後、電子線を175KV、5Mrad照射しそれぞれの層を硬化させて、硬化した着色耐摩擦性層2ak及び硬化ワイピング画像5bを構成した。

※【0024】

【比較例】

（比較例 1）可塑剤15パートの厚さ0.15mmの塩ビシート1に、通常のグラビアインキで絵柄層3をグラビア印刷で施した印刷面に、下記組成の電離放射線硬化型樹脂によるトップコート液Nを固形分10g/m²になるようにロールコートで施して、比較例の化粧シートを構成した。

★耐摩耗性：摩耗するまでの回数

画像凹凸模様の同調： 目視で判断する。（（一）凹凸模様なし）

【表1】

試 料	耐擦傷性 (爪)	耐磨耗性 J I S回	画像と 凹凸模様の同調
実施例 1	◎	570	（一）
実施例 2	◎	540	（一）
実施例 3	○	510	◎
実施例 4	○	500	○
比較例	×	50	（一）

ているので、以下に記載されているような効果を奏する。

①化粧シートに形成された絵柄のトップ層が、研磨材を含む電離放射線硬化性樹脂で構成されるため、硬度、耐磨耗性、耐汚染性等の表面特性に優れたものとなる。

②絵柄層がグロス部とマット部とより設けることができ、立体感に富む意匠性の優れたものとなる。

③凹凸模様層が、絵柄層と同調して設けることができ、また、その凹部も、他の面と同一組成物である研磨材を含む電離放射線硬化性樹脂で構成されるため、硬度、耐磨耗性、耐擦傷性、耐汚染性等の表面特性に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】基材シートに耐摩擦性層を設けた断面の基本概念図である。

【図2】耐摩擦性層を印刷面の上に設けた断面の概念図である。

【図3】A 電離放射線硬化型樹脂よりなるグロス及びマットの研磨材を含むインキと、耐摩擦性層とより構成された化粧材の未硬化の絵柄を示す断面の概念図である。

B 硬化された状態を示すベース層と絵柄を示す断面の概念図である。

【図4】A 基材シートに設けた耐摩擦性層に施した未硬化の凹凸模様層を示す断面の概念図である。

B 凹部に着色インキをワイピングしたことを示す概念図である。

C 耐摩擦性層と絵柄層とが電離放射線により硬化したことを示す概念図である。

【符号の説明】

10 1 基材シート

2 耐摩擦性層

2 a 未硬化の耐摩擦性層

2 a k 硬化した耐摩擦性層

3 絵柄層

3 a グロス部の未硬化の絵柄層

3 b マット部の未硬化の絵柄層

3 a k グロス部の硬化した絵柄層

3 b k マット部の硬化した絵柄層

4 凹凸模様層

20 5 a 未硬化のワイピング画像

5 b 硬化したワイピング画像

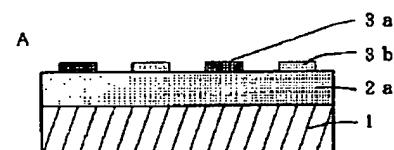
【図1】



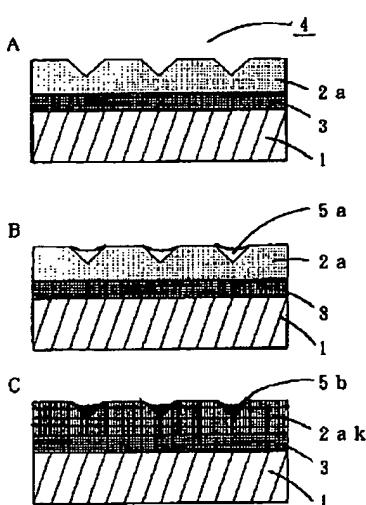
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I
B 32 B 3/30 7415-4F 技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.